

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**30.06.1999 Patentblatt 1999/26**

(51) Int Cl. 6: **D21H 19/32, D21H 21/22,  
D21H 23/28, D21H 17/59**

(21) Anmeldenummer: **95932724.8**(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP95/03588**(22) Anmeldetag: **12.09.1995**(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 96/08601 (21.03.1996 Gazette 1996/13)**

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TISSUEPAPIER UNTER VERWENDUNG EINES  
BEHANDLUNGSMITTELS**

PROCESS FOR PRODUCING TISSUE PAPER BY USING A TREATING AGENT

PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER MOUSSELIN AU MOYEN D'UN AGENT DE  
TRAITEMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL SE**

• HILL, Walter  
**D-68623 Lampertheim (DE)**

(30) Priorität: **16.09.1994 DE 4433022**

(74) Vertreter: **Sieckmann, Ralf, Dr. et al  
Cohausz Hannig Dawidowicz & Partner  
Patent- und Rechtsanwaltskanzlei  
Postfach 14 01 61  
40071 Düsseldorf (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.10.1997 Patentblatt 1997/44**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 347 153 EP-A- 0 688 901  
GB-A- 2 079 300 US-A- 4 133 921  
US-A- 4 950 545 US-A- 5 246 545  
US-A- 5 312 522**

(73) Patentinhaber: **SCA Hygiene Products GmbH**

**68305 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:  
• **ELSTNER, Harald  
D-64409 Messel (DE)**  
• **VON PALESKE, Peter  
D-64342 Seehelm (DE)**

EP 0 803 012 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tissuepapier und daraus hergestellten Produkten unter Verwendung eines Behandlungsmittels sowie die Verwendung eines Behandlungsmittels.

5 [0002] Weichheit ist eine wichtige Eigenschaft von Tissueprodukten wie Taschentüchern, Kosmetiktüchern, Toilettenpapier, Servietten und auch Hand- oder Küchentüchern und beschreibt das Gefühl, welches das Tissuepapier bei Berührung der Haut erzeugt.

10 [0003] Wie im Wochenblatt für Papierfabrikation Heft 11/12, 1988, auf Seite 435 ff. in dem Artikel „Weichheit und Weichmachen von Hygiene-Tissue“ beschrieben, ist der Begriff Weichheit zwar allgemein verständlich, aber äußerst schwierig zu definieren, da keine physikalische Bestimmungsmethode und deshalb auch keine anerkannte Industrienorm als Standard zur Einstufung verschiedener Weichheitsgrade vorhanden ist.

15 [0004] Um die Weichheit wirklich erfassen zu können, muß sie durch eine subjektive Methode ermittelt werden, d. h. sie wird durch einen sogenannten Panel-Test ermittelt, bei dem mehrere geschulte Testpersonen ein vergleichendes Urteil abgeben.

[0005] Weichheit läßt sich über ihre Haupt charakteristika, die Oberflächenweichheit und die Knüllweichheit, untergliedern:

[0006] Oberflächenweichheit beschreibt das Gefühl, welches man empfindet, wenn man mit den Fingerkuppen leicht über die Oberfläche des Tissueblattes fährt.

20 [0007] Unter Knüllweichheit versteht man den sensorischen Eindruck, den ein mit den Händen zusammengedrücktes Tissue während des Vorgangs des Zusammendrückens erzeugt.

[0008] Die zur Erzeugung bzw. Verbesserung der Weichheit eines Tissuepapiers üblichen Maßnahmen lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen:

- 25 1. Auswahl der Rohstoffe, insbesondere der Zellstoffe,
2. maschinentechnische Maßnahmen ( z. B. Mahlung, Blattbildung, Trocknung und Kreppung, Glättung) und
3. chemische Zusatz- und Hilfsstoffe.

30 [0009] Tissuepapiere erfordern, je nach Verwendungszweck, unterschiedliche Eigenschaften. So sind bei Küchentüchern und in noch höherem Maße bei Handtüchern Festigkeit, insbesondere Festigkeit in nasser Zustand und hohe Saugleistung erforderlich, um den Ansprüchen des Verbrauchers zu genügen. Bei anderen Produkten, wie Taschentüchern oder Gesichtstüchern sind Weichheit der Oberfläche und sehr gute Anschmiegsamkeit hervorstechende Eigenschaften, die neben Festigkeit den Gebrauchswert dieser Produkte bestimmen. Bei Toilettentümern bestimmt eine Kombination von Trockenfestigkeit neben guter Weichheit und guter Dickenanmutung die Gebrauchseignung und die Verbraucherakzeptanz.

35 [0010] Für die Papiermacher ist es eine besondere Herausforderung, die verschiedenen, einander oft widersprechenden Einflußfaktoren in eine besondere Balance zu bringen, um hieraus die vom Verbraucher geforderten optimalen Eigenschaftskombinationen für die angestrebten Endprodukte darzustellen.

40 [0011] Es ist heute ein Zeichen der Zeit, daß quer über alle Produktbereiche bei Hygieneartikeln eine Verbesserung der Weichheit eine der wichtigsten Forderungen an den Papiermacher ist. Eigenschaften wie Weichheit eines Tissueproduktes werden in ihrer Grundausbildung durch den Herstellungsprozeß und die Auswahl der Roh- und Hilfsstoffe bestimmt, wie bereits vorher erörtert.

[0012] Der Tissueherstellungsprozeß umfaßt unabhängig von seinen verschiedenen Varianten die folgenden verfahrenstechnischen Schritte:

45 [0013] Suspendieren der Faserstoffe in Wasser, eventuell Zugabe von chemischen Hilfsmitteln zur gezielten Beeinflussung von Produkteigenschaften und Verfahrensablauf, Aktivierung der Faseroberflächen zur Erschließung des Festigkeitspotentials der Faserrohstoffe durch mechanische Behandlung wie Mahlung in einem Refiner, Blattbildung durch Ablegen der Fasern, orientiert oder in Wirrlage auf einem oder zwischen zwei endlos umlaufenden Sieben der Papiermaschine unter gleichzeitiger Entfernung der Hauptmenge an Verdünnungswasser bis auf Trockengehalt zwischen 12 und 35 %, Trocknen des gebildeten primären Faservlieses in einem oder mehreren Schritten auf mechanischem und thermischem Wege bis zu einem Endtrockengehalt von rund 93 bis 97 %. Zu den für die Tissueerzeugung relevantesten Schritten gehört weiterhin der Kreppvorgang, der beim konventionellen Prozeß dominierend die Eigenschaften des fertigen Tissueprodukts beeinflußt. Beim heute überwiegend angewandten Trockenkreppverfahren geschieht die Kreppung auf einem Trockenzyylinder, mit üblicherweise 4,5 bis 6 m Durchmesser, dem sogenannten Yankeezyylinder, mit Hilfe eines Kreppschabers bei dem vorgenannten Endtrockengehalt des Tissuepapiers. Bei älteren Verfahren mit geringeren Anforderungen an die Tissuequalität wird auch das Naßkreppverfahren angewandt, das ähnlich dem Trockenkreppverfahren, jedoch bei niedrigeren Trockengehalten unter 80 %, üblicherweise bei etwa 55 bis 65 % Trockengehalt abläuft, mit einer Nachtrocknung auf anschließenden Trockenzyldern einer Trockenpartie bis zum Endtrockengehalt. Das gekrepppte, endtrockene Rohtissuepapier (Rohtissue) wird in einem folgenden Schritt auf

einen tragenden Kern zu einem sogenannten Tambour oder längsgeschnitten auf Hülsen zu Mutterrollen aufgewickelt und steht in der Form für die weitere Verarbeitung zu Fertigprodukten zur Verfügung.

[0014] Zur Erzeugung mehrlagiger Tissuepapiere, wie z. B. Taschentücher, Toilettenpapier, Handtücher oder Küchentücher erfolgt vielfach ein Zwischenschritt mit der sogenannten Doublierung, bei der üblicherweise die Rohwatte (Rohtissue) in einer der gewünschten Lagenzahl des Fertigprodukts entsprechenden Tambour-Zahl abgewickelt und zu einer gemeinsamen, mehrlagigen Mutterrolle aufgewickelt wird. In diesem Verarbeitungsschritt ist häufig eine Glättung oder Kalibrierung in Zwei- oder Mehrwalzenglätterwerken einbezogen. Die Glättung (Kalibrierung) kann jedoch auch in der Tissueerzeugungsmaschine nach erfolgter Trocknung und Kreppung direkt vor der Aufrollung durchgeführt werden.

[0015] Der Verarbeitungsprozeß beispielsweise zu Faltpunkten wie Taschentüchern oder Kosmetiktüchern (facials) erfolgt in nachgeschalteten, separaten Arbeitsgängen in speziellen, für die Aufgabe konstruierten Verarbeitungsmaschinen, die Vorgänge wie nochmaliges Glätten des Tissues, Randprägung, teilweise kombiniert mit einer flächigen und/oder punktuellen Verleimung zur Erzeugung von Lagenhaftung der miteinander in Verbund zu bringenden Einzellagen (Rohtissue) sowie Längsschnitt, Faltung, Querschnitt, Ablage und Zusammenführen mehrerer Einzeltücher und deren Verpackung in sogenannten Tüchertaschen oder speziellen Schmuckkartons sowie deren Zusammenführung zu größeren Umverpackungen oder Gebinden beinhalten. Anstelle der Randprägung kann die Lagenhaftungserzeugung auch durch Rändelung erzeugt werden, wie dies z. B. bei Kosmetiktüchern üblich ist.

[0016] Neben dem beschriebenen, konventionellen Tissueherstellungsprozeß sind insbesondere in den USA, heute in zunehmendem Maße auch in Europa, abgewandelte Verfahrenstechniken in Gebrauch, bei denen durch eine spezielle Art der Trocknung innerhalb der Tissuemaschine eine Verbesserung von spezifischem Volumen und über diesen Weg eine Verbesserung der Knüllweichheit des so hergestellten Tissues erreicht wird. Diese in verschiedenen Unterarten existierenden Verfahren werden als TAD (Through Air Drying)-Verfahren (Durchströmtdrocknung) bezeichnet. Ihr Charakteristikum ist, daß das die Blattbildung verlassende „primäre“ Faservlies vor der abschließenden Kontakttrocknung auf dem Yankeezyylinder auf einen Trockengehalt von etwa 80 % vorgetrocknet wird, indem Heißluft durch das Faservlies geblasen wird. Das Faservlies wird dabei durch ein luftdurchlässiges Sieb oder Belt gestützt und geführt während dessen Transport über die Oberfläche einer luftdurchlässigen, rotierenden Zylindertrommel. Durch Strukturieren des Stützsiebes oder des Beltes kann dabei ein beliebiges Muster an verdichten und durch Verformung im feuchten Zustand auf gelockerten Zonen erzeugt werden, die zu erhöhten, mittleren, spezifischen Volumen und in Zusammenhang damit zu einer Erhöhung der Knüllweichheit führen, ohne daß die Festigkeit des Faservlieses unter das für den Gebrauch notwendige Maß absinkt. Eine weitere Einflußmöglichkeit bei der Rohtissueerzeugung auf Weichheit und Festigkeit besteht in der Anwendung einer Schichtung, bei der das zu bildende primäre Faservlies durch einen speziell konstruierten Stoffauflauf in Form stofflich unterschiedlicher Faserstoffschichten aufgebaut wird, die als Stoffstrahl gemeinsam der Blattbildung zugeführt werden. Bei der Anwendung von Schichtung gehören Faservliese, bestehend aus zwei, drei oder mehr Schichten zum Stand der Technik, beispielsweise der DE-C 43 47 499. Durch geeignete Rohstoffauswahl in den die Schichtung bestimmenden Kanälen der Stoffauflaufaustrittsdüse, beispielsweise die Verwendung von Eukalyptusfasern auf der der Yankee-Zylinderoberfläche zugewandten Vliesseite kann die Oberflächenweichheit signifikant erhöht werden, was den aus der Rohtissueerzeugung hergestellten Produkten zugute kommt.

[0017] Darüber hinaus ist der Einsatz von Chemikalien in Form eines Lotionsauftrags auf das Rohtissue während des Rohtissue-Erzeugungsprozesses, der Doublierung oder der nachfolgenden Verarbeitung zur Weichheitsverbesserung bekannt. Der Begriff "Lotion" umfaßt im kosmetischen Sprachgebrauch nach allgemeinem Verständnis wäßrige oder wäßrig-alkoholische Zubereitungen mit emulgierenden Wirkstoffen. Insbesondere sind die Verwendung wäßriger Lösungen oder Emulsionen von Polyhydroxyverbindungen wie Glykol oder Polyethylenglykol oder die Verwendung von Polysiloxanen zur Weichheitsverbesserung von Tissue beschrieben. Bisher nicht bekannt ist allerdings, daß eine signifikante Weichheitssteigerung als Synergieeffekt einer Mischung eines Polysiloxans mit einem Polyethylenglykol in wäßriger Emulsion erzielt werden kann.

[0018] Die Verwendung von Polysiloxanen als Behandlungsmittel zur Weichheitsverbesserung von Tissue in der Patentliteratur beschrieben. Bisher nicht bekannt ist allerdings, daß eine signifikante Weichheitssteigerung als Synergieeffekt der Verwendung einer Mischung eines Polysiloxans mit einer Polyhydroxy-Verbindung, wie z. B. Polyethylenglykol oder Glycerin in wäßriger Emulsion als Behandlungsmittel für Tissue erzielt werden kann. So betrifft die WO 90/09807 ein Tissueprodukt, welches wenigstens eine Tissueschicht enthält, wobei dieses Tissueprodukt 0,1 bis 5 Gewichtsprozent an Feststoffen einer Silikonverbindung enthält. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um eine wäßrige Emulsion und/oder Lösung dieser Silikonverbindungen. Aus diese Patentanmeldung ist das US-Patent 49 50 545 hervorgegangen.

[0019] Die EP-A-0 347 154 betrifft ein Tissuepapier mit einem Basisgewicht von 10 bis 65 g/m<sup>2</sup> und einer Dichte von nicht mehr als 0,6 g/ml, wobei dieses Papier zellulösische Fasern und ein Polysiloxanmaterial enthält, wobei die Menge wenigstens 0,004 % Polysiloxan, bezogen auf das Trocken(faser)Gewicht dieses Vliestoffs beträgt. Gegenstand des hieraus hervorgegangen US-Patents 50 59 282 ist entsprechend eingeschränkter ein Tissuepapier mit einem Basis-

gewicht von 10 bis 65 g/m<sup>2</sup> und einer Dichte von nicht mehr als 0,6 g/ml, wobei dieses Papier Zellulosefasern und einen wirksamen Gehalt eines Polysiloxanmaterials enthält, wobei besagtes Polysiloxan gleichförmig auf den nach außen gerichteten Flächen des Tissuepapiers aufgetragen ist, wobei dieser wirksame Gehalt des Polysiloxans 0,004 % bis 2 % Polysiloxan, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht des Tissuepapiers betrifft, wobei dieses Polysiloxan eine Viskosität von 25 Centistokes und mehr aufweist und nach einer Alterungszeit von zwei Wochen nach seiner Herstellung eine Benetzungszeit von nicht mehr als 2 Minuten hat. Ein Herstellungsverfahren für ein derartiges Papier ist Gegenstand der EP-A-347 153 bzw. des entsprechenden US-Patents 52 15 626.

[0020] Die WO93/02252 betrifft ein Herstellungsverfahren für Softtissuepapier mit der Schrittfolge einer Blattbildung aus wässriger Suspension (wet laying) von Zellulosefasern unter Bildung eines Faservlieses (Vliesstoffs), Trocknung des Vliesstoffs unter Erhöhung der Temperatur des Vliesstoffs auf wenigstens 43 °C, Kreppung des Vliesstoffs bei einer Temperatur von wenigstens 43 °C, Behandlung des Vliesstoffs bei einer Temperatur von wenigstens 43 °C mit einer ausreichenden Menge eines Polysiloxans, so daß 0,004 % bis 0,75 % dieses Polysiloxans bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuepapiers in diesem Vliesstoff verbleiben, wobei dieses Tissuepapier ein Basisgewicht von 10 bis 65 g/m<sup>2</sup> und eine Dichte von weniger als 0,6 g/m<sup>3</sup> aufweist. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann unter anderem gleichzeitig mit dem Polysiloxan ein wasserlösliches Tensid zugefügt werden. Dieser Gegenstand ist auch in der US-A-50 59 282 beschrieben.

[0021] Die WO94/05857 betrifft ein Verfahren zur Applikation eines chemischen Papierherstellungsadditivs zu einem trockenen Tissuepapiervlies (Tissuepapiervliesstoff, Rohtissue), wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es folgende Schritte enthält:

[0022] Zurverfügungstellung eines trockenen Tissuepapiervliesstoffs, das Verdünnen eines chemischen Papierherstellungsadditivs mit einem geeigneten Lösemittel zur Bildung einer verdünnten chemischen Lösung, die Applikation dieser verdünnten chemischen Lösung auf einer erhitzen Transferoberfläche, das teilweise Verdampfen des Lösemittels durch die Transferoberfläche unter Bildung eines dieses Papierherstellungsadditiv enthaltenden Films und die Übertragung des Films von der erhitzen Transferoberfläche auf die Oberfläche des Tissuevliesstoffs, daß eine ausreichende Menge des chemischen Papierherstellungsadditivs in der Weise erfolgt, daß 0,004 bis 2 % dieses chemischen Papierherstellungsadditivs, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuevliesstoffs in diesem Tissuevliesstoff zurückbleibt. Vorzugsweise versteht man unter diesem Papierherstellungsadditiv Weichmachungsmittel und deren Mischungen, vorzugsweise Weichmachungsmittel, die ausgewählt sind aus Schmierstoffen, Plastifizierungsmitteln und deren Mischungen, wobei diese Schmiermittel Polysiloxane sind. Sofern ein chemisches Weichmachungsmittel, welches primär als Plastifizierungsmittel dienen soll, erwünscht ist, kann es aus einer Gruppe von Chemikalien ausgewählt werden, wozu unter anderem Polyethylenglykol, beispielsweise Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 400 zählt. Aus dieser Patentanmeldung ist die US-5 246 545 hervorgegangen.

[0023] Die DE-A-28 00 132 betrifft einen weichen, schmiegsamen Hautreinigungsartikel mit einem Vlies mit einer Wischoberfläche und einer Wischzone niedriger Dichte, wobei die Wischoberfläche eine Grenze der Wischzone niedriger Dichte darstellt, die Wischzone niedriger Dichte schmutzdurchlässig ist und eine Vielzahl von in und unter der Oberfläche liegenden Hohlräumen aufweist und wobei die Wischzone niedriger Dichte mit etwa 10 bis 150 % lipophilem Reinigungsemoliens, bezogen auf das Gewicht des Vlieses, behandelt ist. Unter dem Begriff des lipophilen Reinigungsemoliens fallen unter anderem auch Silikonöle sowie nichtionische Tenside.

[0024] Die DE-C 34 20 940 betrifft ein Mittel zum Reinigen und Abwischen des cirkumanalen Bereichs, umfassend mindestens ein Öl ausgewählt aus der Gruppe der Pflanzenöle, Tieröle und synthetischen Öle, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Komponente ein Silikonöl umfaßt.

[0025] Die EP-A-0 459 501 betrifft ein Verfahren zur Reduktion der statischen Aufladung und der Zerstörung während eines Naßdruckverfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß auf das Papier eine Silikonpolymereulsion, welche eine Partikelgröße von weniger als 200 nm aufweist, ein kationisches Tensid und ein nichtionisches Tensid aufgebracht wird.

[0026] Weiterhin sind Patente bekannt, die die Verwendung einer Mischung aus Polyethylenglykol mit quaternären Aminen (Kationentenside) als Behandlungsmittel beschreiben, beispielsweise die US-A-5312522.

[0027] So betrifft die DE-C-34 47 499 ein nichttrocknendes Reinigungstuch, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Trägermaterial eine Emulsion aufgebracht ist, die mindestens aus einem Feuchtigkeitsregulator, vorzugsweise Polyethylenglykol und mindestens einem weiteren flüssigen Stoff besteht.

[0028] Weiterhin ist es bekannt, als Weichmacher bei der Herstellung von Softtissuepapier ein anionisches Tensid, nichtionisches Tensid oder deren Mischungen einzusetzen.

[0029] Die EP-A-03 47 177 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Softtissuepapier, welches folgende Schritte aufweist:

[0030] Blattbildung aus wässriger Suspension (wet laying) von Zellulosefasern unter Bildung eines Vlieses, Applikation einer ausreichenden Menge eines wasserlöslichen nichtkationischen Tensids, dergestalt, daß 0,01 bis 2 % dieses nichtkationischen Tensids, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuepapiers durch das Vlies zurückgehalten werden, wobei diese Applikation bei einer Faserkonsistenz von 10 bis 80 % erfolgt sowie Trocknung und Krep-

pung des Vlieses, wobei dieses Tissuepapier ein Basisgewicht von 10 bis 65 g/m<sup>2</sup> und eine Dichte von weniger als 0,6 g/m<sup>3</sup> aufweist.

[0031] Die EP-A-06077796 betrifft eine Organo-Silikoverbindung enthaltendes Non-wovens, wobei die Verbesserung darin besteht, daß die Organo-Silikoverbindung enthält 45 bis 98 Gew.-% eines wasserlöslichen oder was-

5

serdispergierbaren Polyetherpolysioxans, wobei die Polyethergruppen zu 30 bis 100 mol-% aus Oxyethylenheiten und Oxypropylenheiten als Rest bestehen und der Polysiloxanblock 10 bis 100 Siloxaneinheiten umfaßt, 1 bis 20

10

Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Organo-Polysioxans mit wenigstens einer Ammoniumgruppe, die am Kohlenstoffatom angebracht ist und 1 bis 20 Gew.-% Wasser oder eines wasserlöslichen Alkylenlenglykols.

15

[0032] Die voreingereichte nachveröffentlichte EP-A-0688901 betrifft ein Tissuepapier, dem 3 bis 30 Gew.-% einer

wäßrigen Weichheit vermittelnden Zusammensetzung zugefügt worden sind, wobei besagte weichmachende Zusam-

20

mensetzung 20 bis 98 Gew.-% Glycerin und 0,2 bis 5 Gew.-% wenigstens einer quaternären Ammoniumverbindung

25

enthält, bei der es sich unter anderem um eine spezielle, eine quaternäre Ammoniumverbindung enthaltende Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (6), wie nachstehend definiert, handeln kann. Weiter ist dort beschrieben,

anstelle von Glycerin in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-% entweder 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Hauptkompo-

30

nente, Propylenglykol und/oder Polyethylenglykol einzusetzen.

35

[0033] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierpro-

dukten unter Verwendung eines polysiloxanhaltigen Behandlungsmittels zur Verbesserung der Weichheit bereitzustel-

40

len, wobei es unerheblich ist, nach welchem der vorgeschriebenen Rohtissueerzeugungs- und Verarbeitungsmethoden

das Tissueprodukt erzeugt wurde. Ein derartiges Behandlungsmittel wird erhalten durch eine Mischung spezieller Men-

gen wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, ausgenommen natürliche oder chemisch modifizierte natürliche Poly-

45

mere insbesondere eines bei Raumtemperatur, d.h. bei 20 °C, flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerin als

weitere Komponente, eines Anteils eines Polysioxans sowie gegebenenfalls bis zu 25 Gewichtsprozent Wasser. Die

Applikation einer derartigen Mischung führt überraschenderweise zu einer deutlich verbesserten Weichheit von Tis-

sueprodukten gegenüber einer reinen Polysiloxanapplikation sowie gegenüber einer reinen Polyethylenglykol- oder

Glycerinapplikation (Synergieeffekt).

[0034] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel, welches 25 bis 95 Gewichtsteile, vor-

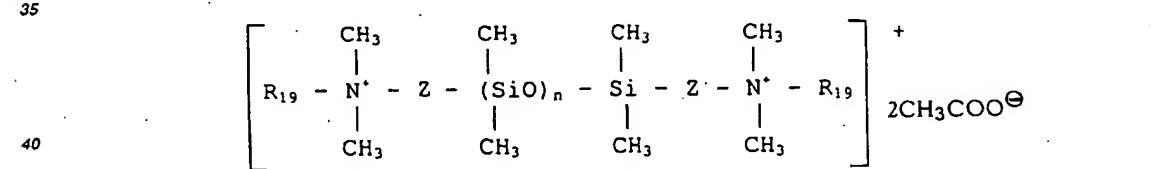
zugsweise 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei

Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerin, 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 70 Ge-

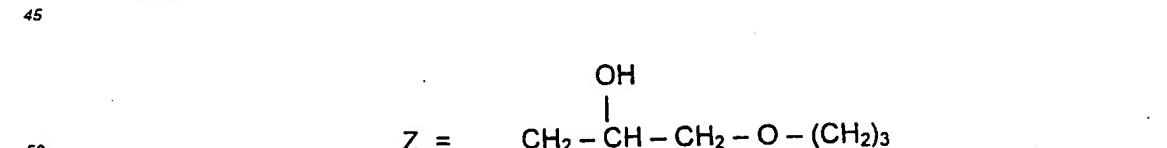
wichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise

1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält, ausgenommen ein Behandlungsmittel, enthaltend 5 Gew.-% einer quaternären

Ammoniumgruppen enthaltenden Polysioxans der allgemeinen Formel

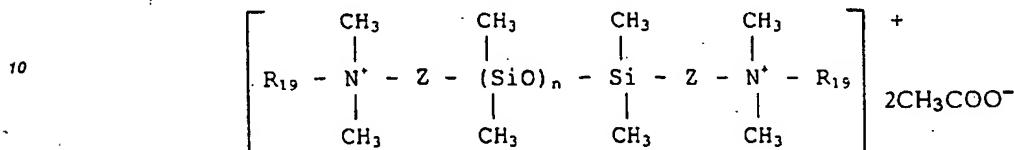


wobei

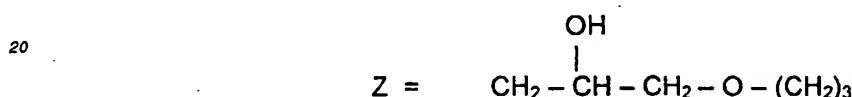


50 und  
 R<sub>19</sub> eine langkettige C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylgruppe ist, auf das Faservlies oder die "Tissuebahn" innerhalb der Sieb/Pressenpartie und/oder Trockenpartie, also bei einer Faserstoffdichte von 20 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der Bahn, in einer Menge von 0,01 bis 15 % appliziert und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht sowie ein Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel, welches 25 bis 95 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 90 Gewichtsteile wenig-

stens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerin, 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält, ausgenommen ein Behandlungsmittel, enthaltend 5 Gew.-% eines quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Polysiloxans der allgemeinen Formel



15 wobei



und

25  $R_{19}$  eine langkettige  $C_{12} - C_{18}$ -Alkylgruppe ist, auf das Faservlies oder die Tissuebahn nach der Trockenpartie in der Tissuepapiermaschine und besonders bevorzugt innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine in einer Menge von 0,01 bis 15 % auf die Bahn appliziert und die Bahn nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.

[0035] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden nachfolgend erläutert.

30 [0036] Unter der Polyhydroxy-Verbindung im Sinne der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Art versteht man eine nieder- und makromolekulare organische Verbindung, die zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen im Molekül enthalten. Zu diesen auch Polyole genannten Polyhydroxy-Verbindungen gehören definitionsgemäß insbesondere mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Polyethylenglykole, Pentaerythrit, Zuckeralkohole, wie z. B. Tetride, Pentite, Hexite usw., insbesondere Threit, Erythrit, Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Mannit und Sorbit, Kohlehydrate beispielsweise D(+)-Glukose, D(+)-Fruktose, D(+)-Galactose, D(+)-Mannose, L-Gulose, Saccharose, Galactose oder 35 Maltose und synthetische Polymere wie beispielsweise Polyvinylalkohol.

[0037] Als Polysiloxankomponente kann eine beliebige wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Verbindung, die bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) flüssig, pastenförmig oder wachsartig vorliegt, eingesetzt werden. Diese Polysiloxan-40 komponente schließt polymere, oligomere, copolymeren und andere polynomere Siloxane ein. Im folgenden soll man unter dem Begriff Polysiloxan jegliches polymeres, oligomeres oder anderes mehrfachmonomeres Siloxanmaterial verstehen. Weiterhin kann das Polysiloxanmaterial sowohl eine lineare Struktur, eine verzweigte Struktur oder eine cyclische Struktur aufweisen.

[0038] Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist die Polysiloxankomponente monomere Siloxaneinheiten der folgenden Struktur:

45



55

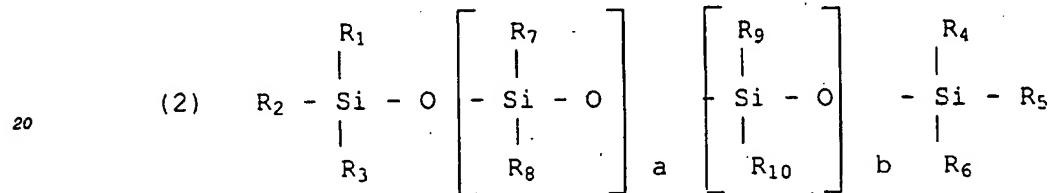
auf, wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  für jede monomere Siloxaneinheit gleich oder verschieden sind und jeweils eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkyaryl-, Arylalkyl-, Cycloalkyl-, halogenierte Kohlenwasserstoff- oder andere Gruppe ist. Jede dieser Gruppen kann substituiert oder unsubstituiert sein.  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ -Gruppen von jeder speziellen monomeren Einheit können

sich von den entsprechenden funktionellen Gruppen der nächsten anhängenden monomeren Einheit unterscheiden. Weiterhin können diese Gruppen sowohl geradkettig wie auch verzweigt sein oder eine cyclische Struktur aufweisen. Die Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können weiterhin und unabhängig voneinander andere Silikongruppen sein, aber sind nicht auf Siloxane, Polysiloxane und Polysilane beschränkt. Die Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können weiterhin eine große Anzahl von organischen funktionellen Gruppen enthalten, beispielsweise Alkohol, Carbonsäure und aminofunktionelle Gruppen.

[0039] Der Substitutionsgrad und die Substitutionsart bewirken den relativen Grad der Weichheit, des seidigen Griffes und der Hydrophilie, die der Tissuepapierstruktur verliehen wird. Im allgemeinen steigt der Grad der Weichheit und des seidigen Griffes, der unter anderem von dem Polysiloxan bewirkt wird, sofern die Hydrophilie der substituierten Polysiloxankomponente abnimmt. Aminofunktionelle Polysiloxane und Polyetherpolysiloxane sind als Polysiloxankomponenten im Behandlungsmittel besonders bevorzugt.

[0040] Bevorzugte Polysiloxane schließen lineare Organo-Polysiloxanverbindungen der folgenden allgemeinen Formel ein,

15



25 wobei jeweils die R<sub>1</sub> bis R<sub>9</sub>-Gruppen unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen sind und R<sub>10</sub> ein beliebig substituiertes C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkyl- oder Arylradikal ist. Vorzugsweise ist jede R<sub>1</sub> bis R<sub>9</sub>-Gruppe unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> unsubstituierte Alkylgruppe. Dem Fachmann auf diesem Gebiete ist es bekannt, daß es keinen großen Unterschied ausmacht, ob beispielsweise R<sub>9</sub> oder R<sub>10</sub> die substituierte Gruppe ist. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von b zu (a+b) zwischen 0 und 20 %, vorzugsweise zwischen 0 und 10 % und insbesondere zwischen 1 und 5 %.

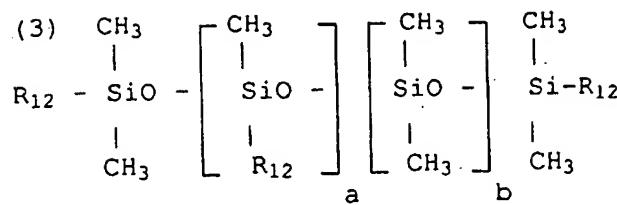
30 [0041] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R<sub>1</sub> bis R<sub>9</sub>-Methylgruppen, und R<sub>10</sub> ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Alkenylgruppe. Derartige Materialien werden im allgemeinen hier als Polydimethylsiloxane bezeichnet, die eine spezielle Funktionalität aufweisen, wie sie im vorliegenden Fall eingesetzt werden. Beispiele für derartige Polydimethylsiloxane können sein: Polydimethylsiloxane wie Dow Corning® 200 Fluid, Polydimethylcyclosiloxane wie Dow Corning® 344 und 345, Polydimethylsiloxan mit einer R<sub>10</sub>-Alkylkohlenwasserstoffgruppe und ein Polydimethylsiloxan mit einem oder mehreren Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Ether-, Polyether-, Aldehyd-, Keton-, Amid-, Ester-, Thiol- und/oder anderen R<sub>10</sub> funktionellen Gruppen ein, eingeschlossen Alkyl- und Alkenylanaloge solcher funktioneller Gruppen. Beispielsweise kann eine aminofunktionelle Alkylgruppe wie R<sub>10</sub> ein aminofunktionelles oder ein aminoalkylfunktionelles Polydimethylsiloxan sein. Die beispielhafte Aufzählung dieser Polydimethylsiloxane bedeutet nicht, daß andere, nicht speziell hier genannte, hiervon ausgeschlossen sind.

35 [0042] Die Viskosität der als Komponente im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polysiloxane kann über einen weiten Bereich variieren, solange das Polysiloxan fluid bleibt und für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel zur Applikation auf dem Tissuepapier verflüssigt werden kann. Hierunter versteht man beispielsweise Viskositäten von  $25 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s bis  $20.000.000 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s oder sogar höher. Bevorzugt sind hier Viskositäten von  $15.000 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s bis  $3.400.000 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s. Hochviskose Polysiloxane, die selbst nicht fließfähig sind, können als Bestandteil des Behandlungsmittels auf Tissuepapier in wirksamer Weise aufgebracht werden, indem man beispielsweise die Polysiloxankomponente erfindungsgemäß in PEG bzw. Glyzerin bzw. Wasser oder in deren Mischung gelöst zusammen mit einem Tensid emulgiert oder das Polysiloxan, sofern es nicht in PEG bzw. Glyzerin bzw. Wasser lösbar ist, mittels eines Lösemittels, wie beispielsweise Hexan, in Lösung bringt. Spezielle Methoden, um die Polysiloxankomponente auf Tissuepapier aufzubringen, werden im folgenden diskutiert.

40 [0043] Die vorgenannten Polysiloxankomponenten sind beispielsweise in US-A-2826551, US-A-3964550, US-A-4364837, US-A-4395454, US-A-4950545, US-A-4921895 und britische Patentschrift 849433 beschrieben. Weiterhin enthält die Monographie "Silicon Compounds", Seite 181 - 217, herausgegeben von Petrarch Systems, 1984, eine ausführliche Auflistung und Beschreibung derartiger Polysiloxane.

45 [0044] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können als Polysiloxankomponente in den Behandlungsmitteln Polyethersiloxane der allgemeinen mittleren Formel eingesetzt werden,

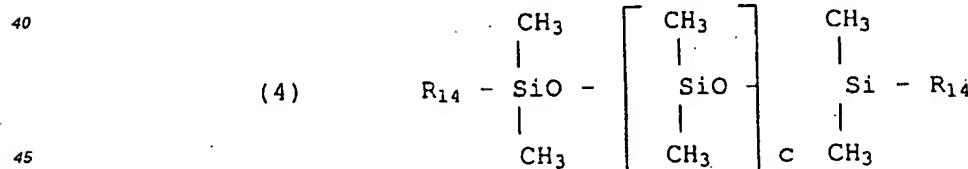
EP 0 803 012 B1



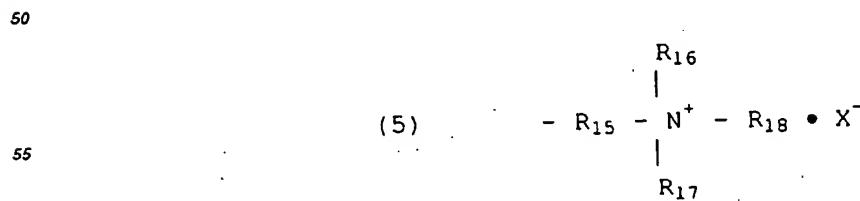
10 in denen  $R_{12}$  in dem Molekül gleich oder verschieden sind und eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethergruppe-  $(C_nH_{2n}O)_x R_{13}$ , wobei  $R_{13}$  Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder eine Acylgruppe ist und n einen Zahlenwert von 2 bis 2,7 aufweist und x einen numerischen Wert von 2 bis 200 besitzt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eine der  $R_{12}$ -Gruppen im Durchschnittsmolekül eine Polyethergruppe ist; a einen numerischen Wert von 0 bis 12 hat, b einen numerischen Wert von 0 bis 98 hat und a+b 8 bis 98 ist.  $R_{12}$  kann eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethergruppe sein. Allerdings muß die Bedingung erfüllt sein, daß wenigstens ein  $R_{12}$  Kohlenstoffatomen oder eine Polyethergruppe ist. Vorzugsweise sind 2 bis 5 der  $R_{12}$ -Gruppen Polyethergruppen, im durchschnittlichen Molekül eine Polyethergruppe ist. Vorzugsweise sind 2 bis 5 der  $R_{12}$ -Gruppen Polyethergruppen, und die verbleibenden  $R_{12}$ -Gruppen haben dann die Bedeutung einer Alkylgruppe, wobei die Methylgruppe besonders bevorzugt ist. Die Alkylgruppe kann aber auch bis zu 12 Kohlenstoffatomen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, 20 die Eigenschaften des Behandlungsmittels zu variieren und auf diese Weise die Handhabung auf Tissuepapierprodukten zu verbessern. Die Polyethergruppen entsprechen der Formel  $(C_nH_{2n}O)_x R_{13}$ . Der Index n hat einen Zahlenwert von 2 bis 2,7. Im allgemeinen besteht die Ethergruppe aus einer Mehrzahl von Oxyethylenen und gegebenenfalls Oxypropylengruppen. Wenn der Index n 2 ist, besteht die Polyethergruppe ausschließlich aus Oxyethyleneinheiten. Sofern der Zahlenwert von n ansteigt, steigt ebenfalls der Anteil der Oxypropylengruppen an. Der numerische Wert von n = 2,7 bedeutet, daß 70 % der Polyethergruppen Oxypropylengruppen sind.

25 [0045] Der Index x bedeutet die Anzahl der Oxyalkyleneinheiten. Dieser Wert ist ein mittlerer Zahlenwert, da eine Mischung der Produkte von unterschiedlicher Kettenlänge üblicherweise bei der Synthese von Polyethern erhalten wird. Der Index x weist einen Zahlenwert von 2 bis 200 auf und liegt vorzugsweise bei 10 bis 50. Polyethergruppen mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 4.000 sind bevorzugt. Der Index a bedeutet die Anzahl der Methylsiloxaneinheiten, die von der  $R_{12}$ -Gruppe getragen werden. Der Index b entspricht der Anzahl der Dimethylsiloxaneinheiten. Während a und b einem Wert von 0 bis 98 annehmen können, muß die Bedingung erfüllt sein, daß die Summe von a+b einen Wert von 8 bis 98 besitzt. Wenn a = 0 ist, ist die Polyethergruppe oder -gruppen endständig verbunden. 30 Die Siloxane mit positiven Werten für a werden durch die  $R_{12}$ -Seitenketten modifiziert. Siloxane, bei denen die  $R_{12}$ -Gruppen in der Seitenkette angeordnet sind, sind bevorzugt. Die  $R_{13}$ -Gruppe kann Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder auch Acyl sein. Vorzugsweise ist  $R_{13}$  ein Wasserstoffatom. Sofern  $R_{13}$  eine Alkylgruppe ist, so sind niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Die Acetylgruppe ist die bevorzugte Acylgruppe.

35 [0046] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Polysiloxankomponente folgende Formel auf:



wobei  $R_{14}$  eine Gruppe der Formel und



in denen  $R_{15}$  eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffkette durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  gleich oder unterschiedlich sind und Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, von denen eine der Gruppen  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  eine  $-(CH_2)_3 NHCO R_{19}$ -Gruppe ist, bei denen  $R_{19}$  eine Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen und  $X^-$  ein einwertiges Anion und  $c$  einen Zahlenwert von 5 bis 100 aufweist.  $R_{15}$  ist eine 5 divalente Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise die Gruppe der Formel  $-CH_2-C(OH)H-CH_2-O-(CH_2)_3-$ . Die  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ -Gruppen können gleich oder verschieden sein und sind Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Allerdings kann eine der vorgenannten Gruppen  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  auch die Bedeutung einer  $(CH_2)_3 NHCO R_{19}$ -Gruppe haben.

[0047] Sofern  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ -Gruppen Alkylgruppen sind, so weisen diese 1 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind  $R_{14}$ -Gruppen, in denen zwei der vorgenannten  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ -Gruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und die dritte Gruppe bis zu 18 Kohlenstoffatome besitzt. Sofern eine der  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ -Gruppen eine  $(CH_2)_3 NHCO R_{19}$ -Gruppe ist, so ist die  $R_{19}$ -Gruppe eine Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen.  $X^-$  ist ein einwertiges Anion, im allgemeinen eine Acetatgruppe.  $X$  kann allerdings auch eine anorganische Gruppe wie beispielsweise  $Cl^-$  sein.

[0048] Der Index "c" gibt die Anzahl der Dimethylsiloxyeinheiten im linearen Siloxan an und hat einen Zahlenwert von 5 bis 100 und vorzugsweise 10 bis 80. Besonders bevorzugt von den vorgenannten Siloxanen sind solche Polydimethylsiloxane sowie beispielsweise Polyether-, Alkyl-, sowie mit quaternären oder betainischen Gruppen, insbesondere Stickstoffgruppen modifizierte Polydimethylsiloxane.

[0049] Besonders bevorzugte Polysiloxane sind die unter der Bezeichnung Tegopren® von der Th. Goldschmidt AG vertriebenen organo-modifizierten Siloxane mit ausgeprägter Oberflächen- und Grenzflächen-Aktivität in wässrigen und 20 organischen Systemen.

[0050] Dies sind Polyethersiloxane, wie sie in der Firmendruckschrift "Tegopren® Informativ", undatiert, der Th. Goldschmidt AG unter dem Handelsnamen Tegopren® 3012, Tegopren® 3020, Tegopren® 3021, Tegopren® 3022, Tegopren® 3070, Tegopren® 5830, Tegopren® 5840, Tegopren® 5842, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5852, Tegopren® 5863, Tegopren® 5873, Tegopren® 5878, Tegopren® 5884 sowie Tegopren® 7006 25 vertrieben werden und üblicherweise mittlere Trübungspunkte im Bereich von unter 25 °C bis 71 °C aufweisen sowie modifizierte Siloxane in Form von Teopren-Silikon-Quats und -Betainen, wie sie unter den Bezeichnungen Tegopren® 6920, Tegopren® 6922 und Tegopren® 6950 vertrieben werden.

[0051] Unter dem Begriff Tissuepapier oder kurz Tissue im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man sämtliche Arten von aus wässriger Dispersion hergestellten, gekreppten Papieren mit einem Flächengewichtsbereich zwischen 30 10 und 65 g/m<sup>2</sup>. Der Begriff Tissuepapiere deckt erfindungsgemäß beides ab, sowohl den gesamten Bereich der gekreppten Rohpapiere, auch Rohtissue genannt, insbesondere den Bereich der trockenkreppten Rohtissuepapiere, unabhängig, ob ein- oder mehrschichtig, sowie alle aus diesen gekreppten Rohpapieren ein- oder mehrlagigen Endprodukte, wie beispielsweise Taschentücher, Gesichts- und Kosmetiktücher, Toilettenspäne, Küchentücher, Handtücher und Servietten. Der Begriff Tissuepapier ist weiterhin unabhängig vom zu verwendenden Faserrohstoff zu sehen, insbesondere unabhängig davon, ob der Faserrohstoff ausschließlich oder überwiegend aus nativen Zellstoffen nach dem Sulfat- oder Sulfatverfahren erzeugt, oder in Abmischung mit chemo-thermomechanischen Holzstoffen (CTMP) verwendet wird, oder ob der verwendete Faserrohstoff einem Sekundärfaseraufbereitungsverfahren entstammt und demnach der zur Tissueerzeugung benötigte Faserrohstoff ganz oder teilweise aus "recycled fibers" besteht. Zur Abgrenzung gegenüber sogenannten Vliesstoffen (Non-wovens) sei angemerkt, daß zwar für die Tissuepapiererzeugung die überwiegende Verwendung papiermacherisch aufgeschlossener, natürlicher, also pflanzlicher Zellstofffasern charakteristisch ist, eine anteilige Verwendung durch Veredelung modifizierter Zellstofffasern in einem Bereich von 10 bis 50 % oder sogar eine Verwendung papiermacherisch geeigneter Kunststofffasern in einem Anteil von 10 bis 30 % unter 40 die vorgenannte Begriffsdefinition von Tissue fällt. Eine Anwendung des Behandlungsmittels ist über den Bereich der Tissueerzeugung hinaus auf entsprechende Gebiete des Non-woven-Bereichs und des textilen Bereichs in analoger Übertragung möglich.

[0052] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das binäre, polysiloxanhaltige Behandlungsmittel aus 5 bis 75 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) wenigstens eines vorgenannten Polysiloxans und 50 bis 95 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) des vorgenannten Polyethylenglykols enthalten. Bevorzugt ist allerdings in diesem Behandlungsmittel 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile Polysiloxan und als weitere Komponente 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteile des vorgenannten flüssigen Polyethylenglykols einzusetzen.

[0053] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das im Verfahren 55 eingesetzte Behandlungsmittel aus 5 bis 75 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) Glycerin. Bevorzugt ist auch in diesem Falle ein Behandlungsmittel mit 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen wenigstens eines Polysiloxans und 30 bis 90 Gewichtsteilen, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteilen Glycerin.

[0054] Polyethylenglykol und Glycerin können in den Behandlungsmittel in beliebigen Mengen ausgetauscht werden. Aber auch Mischungen von Polyethylenglykol und Glycerin können insbesondere unter Wirtschaftlichkeitsgesichts-

punkten eingesetzt werden, wobei vorzugsweise die Mischungsverhältnisse 20 bis 80 Gew.-% bzw. Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bzw. Gewichtsteile des vorgenannten Polyethylenglykols und 20 bis 80 Gew.-% bzw. Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% Glycerin ausmachen.

[0055] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Behandlungsmittel 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, d.h. bei 20 °C, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerins, 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser.

[0056] Hierbei ist besonders bevorzugt, daß eine derartige ternäre Behandlungsmischung 20 bis 70 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerins, 30 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser enthält.

[0057] Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt neben den beiden organischen Komponenten Wasser als zusätzliche Komponente vor. Die Behandlungsmittel bestehen dann aus 5 bis 75 Gewichtsteilen wenigstens eines Polysiloxans, 25 bis 95 Gewichtsteilen wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere des vorgenannten Polyethylenglykols und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten Mischung, zu 1 bis 30 Gewichtsteilen aus Wasser.

[0058] Bei dieser ternären Mischung mit Polyethylenglykol als einer der Komponenten wird bevorzugt, eine Mischung aus 30 bis 90, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteilen Polyethylenglykol, 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten beiden Komponenten, 1 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser eingesetzt.

[0059] Besonders bevorzugt ist weiterhin, pro 100 Gewichtsteile Polyethylenglykol 15 bis 24, vorzugsweise 17 bis 22 Gewichtsteile Wasser einzusetzen.

[0060] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit Glycerin als einer der Komponenten wird bevorzugt, eine zunächst binäre Mischung aus 30 bis 90, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteilen Glycerin, 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten beiden Komponenten, 1 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugt ist weiterhin, pro 100 Gewichtsteile Glycerin 23 bis 32 Gewichtsteile, vorzugsweise 25 bis 30 Gewichtsteile Wasser einzusetzen.

[0061] Neben diesen vorgenannten Komponenten kann das Behandlungsmittel als weitere Mittel kosmetische Mittel mit speziellen Eigenschaften sowie sonstige, übliche Hilfsstoffe enthalten. Zu nennen sind hier beispielsweise Hautwirkstoffe auf Basis von Vitaminen oder Pflanzenextrakten, wie beispielsweise Extrakte von Roßkastanien-Samen, Birke, Arnika, Kamille oder Bisabolol selbst, Johanniskraut, Gurke, Aloe Vera oder Hamamelis, welche zum Teil auch wegen ihrer adstringierenden und heilungsfördernden Wirkung bekannt sind.

[0062] Als weitere Wirkstoffe sind hier Hautpflegemittel, beispielsweise Sorbitanfettsäureester und oxyethylierte, homologe Verbindungen des Glyzerins, Ester von oxethylierten Fettalkoholen, Fettalkoholalkanolamide, oxetylierte Fettalkohole, oxethylierte Wolfettalkohole, Glyzerinmonostearat, Stearinsäure, Cetylstearylalkohol, Vaseline und Lanolin zu nennen. Neben Lanolin selbst können auch Lanolinderivate eingesetzt werden, wie beispielsweise Lanolin-alkohole oder Wollwachsalkohole, die unter der Bezeichnung Amerchol® von der Union Carbide Inc. in Verbindung mit Mineralölen vertrieben werden. Bekannt sind hier beispielsweise die Serie 400, BL, C, CAB, U9, L99, L111, L500 und RC. Weitere Lanolinderivate sind die acetylierten Lanoline, sowie hydrophile Lanolinderivate, beispielsweise Lanolin-Polyoxyethylen-Verbindungen. Dem erfindungsgemäß Behandlungsmittel können als sonstige Zusatzstoffe auch hydrotrope Lösungsvermittler für Fettstoffe, wie beispielsweise Polyalkoholether sowie oxethylierte Fettalkohole eingesetzt werden.

[0063] Eine weitere Gruppe, die als Zusatzkomponente in den erfindungsgemäß Behandlungsmitteln eingesetzt werden können sind quaternäre Ammoniumverbindungen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumsalze, wie sie beispielsweise in den US-Patenten 5312522, 5397435, 5405501, 5427696 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 95/11344, WO95/11343, WO 95/01478, WO 95/01479, WO94/29521, WO94/29520, WO94/16143 sowie WO94/19381 beschrieben sind.

[0064] Darüber hinaus können auch Riechstoffe üblicher Art zugesetzt werden, die ausgewählt sind aus natürlichen, naturidentischen oder künstlichen Riechstoffen, wobei die entsprechenden Duftstoffe bevorzugt sind. Beispielsweise werden hier Agrumenöle wie Zitronenöl, Bergamottöl, Orangenöl, Petitgrainöl, Nadelholzöle, Foin-Coupé-Riechstoffzusammensetzungen oder Blütenöle wie z. B. Rose, Jasmin, Flieder, Lavendel, ebenso wie synthetische Duftstoffe auf Basis von Menthol usw. Eine Übersicht gibt Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. 1981, Band 20, S. 199 - 285.

[0065] Darüber hinaus können auch zusammen mit dem im erfindungsgemäß Verfahren eingesetzten Behandlungsmittel entsprechende anorganische Pigment- oder organische Farbstoffe zugesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Tissuepapierherstellung eingesetzt werden. Hierbei sind, nicht zuletzt auch aus ökologischen Gründen, physiologisch unbedenkliche und nicht hautirritierende Farbstoffe, insbesondere die entsprechenden Naturfarbstoffe, be-

vorzugt. Alle vorgenannten Zusatzstoffe und Hilfsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Behandlungsmittel können sowohl einzeln wie auch als Kombination enthalten sein.

[0066] Das vorstehend beschriebene Behandlungsmittel für Tissuepapierprodukte wird in einer Auftragsmenge im Bereich von 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, am meisten bevorzugt 2 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht der Fasem, aufgebracht.

[0067] Als Trägermaterial, auf das das Behandlungsmittel appliziert werden soll, wird vorzugsweise ein ein- oder mehrlagiges, vorzugsweise wenigstens zweilagiges und besonders bevorzugt drei- oder vierlagiges ungeprägtes oder geprägtes Tissuepapier eingesetzt. Die einzelnen Papierbahnen können miteinander durch Randprägung oder Ränderndelung mechanisch verbunden, flächig oder punktuell verklebt oder auch in sonstiger Weise miteinander verbunden sein. Für die einzelnen Bahnen hat sich weiterhin ein Flächengewichtsbereich von 10 bis 40 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 14 bis 30 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 15 bis 25 g/m<sup>2</sup>, am meisten bevorzugt von 15,5 bis 17,5 g/m<sup>2</sup> erwiesen. Bei speziellen Anwendungsfällen können jedoch auch schwerere oder leichtere Papiere mit Flächengewichtsbereichen von 8 bis 65 g/m<sup>2</sup> sinnvoll sein.

[0068] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Trägermaterial auch naß verfestigt sein, wobei die üblichen gesundheitlich unbedenklichen Naßfestmittel, wie beispielsweise Epichlorhydrinharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melaminformaldehydharze sowie vernetzte kationische Polyalkylenamine verwendet werden.

[0069] Das Behandlungsmittel, welches in einer bevorzugten Ausführungsform in Form einer Emulsion vorliegt, kann mit jedem beliebigen Walzen- und Sprühauftagsverfahren oder in einem Imprägnierverfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Hierbei ist stets darauf zu achten, daß es nicht zu einer Entmischung der Emulsion kommen kann, d. h., daß während der Aufbringung die Komponenten des Behandlungsmittels gut durchmischt sein müssen, um einer Entmischung vorzubeugen. Dies geschieht beispielsweise durch hohe Scherkräfte, erzeugt beispielsweise durch schnelllaufende Rührer, häufiges Umpumpen oder über eine Ultraschalldurchmischung.

[0070] Das Behandlungsmittel, welches zu einer spürbar verbesserten Weichheit von Tissueprodukten eingesetzt werden kann, kann in den verschiedensten Produktbereichen eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft erweist sich beispielsweise sein Einsatz auf Servietten, Toilettenpapier und Hand- und Küchentüchern, Taschentüchern, Kosmetiktüchern und Abschminktüchern.

[0071] Die vorstehend genannte Zusammensetzung der Behandlungslösung ist so bemessen, daß es während des Zeitraums der Verwendung beim Verbraucher bei den normalerweise im Jahresmittel herrschende Luftfeuchtigkeiten durch den Wassergehalt auch bei Daueranwendung nicht zu Hautirritationen (Austrocknung aufgrund der hygrokopischen Eigenschaften von Polyethylenglykol oder Glycerin) kommen kann. Auch eine wasserdampfdichte, wieder-verschließbare Verpackung ist nicht mehr notwendig.

[0072] Die Behandlungslösung kann sowohl im Naßteil einer Tissuepapiermaschine (Wattemaschine), am Ende der Siebpartie, vor oder innerhalb der Pressenpartie (mechanische Entwässerung), d. h. bei Feststoffgehalten zwischen 20 und 50 % ebenso wie in der nach der Pressenpartie angeordneten Trockenpartie bei Feststoffgehalten von 40 bis 97 % Fasertrockengewicht zugegeben werden. Stand der Technik sind Aufgabeorte auf dem Transfersieb/Belt, z. B. vor dem Vliestransfer bei einer TAD-Anordnung sowie die Zuführung auf das feuchte Faservlies nach dessen Transfer auf den Transport (Trocken-)filz bei einer konventionellen Ein- oder Zweifilz-Tissueerzeugungsmaschine. Weiterhin ist Stand der Technik die Zuführung von Behandlungsschemikalien im Sprühauftag auf den Yankee-Zylinder.

[0073] Bevorzugt ist eine Zugabe des Behandlungsmittels in der Tissueerzeugungsmaschine durch Sprühauftag auf den Pope-Roller unter Erzeugung eines Behandlungsmittelfilms und dessen anschließendem Transfer auf die Tissuebahn während des Aufrollvorgangs - wobei üblicherweise die bereits gekreppete "Tissuebahn" als Folge des vorausgegangenen Trocknungsvorganges auf dem Yankee-Zylinder noch eine Resttemperatur zwischen 20 °C und etwa 70 °C aufweist, was für die Verteilung des Behandlungsmittels und dessen Eindringen in das Rohtissue günstig ist -, auf die Berührungsfläche der einlagigen Tissuebahn mit der Oberfläche der Tragtrommel des Pope-Rollers. Neben einem Sprühauftag über einen Düsenbalken kann auch der Einsatz von Schleuderrotoren oder Bürstwerken sowie einer indirekten Übertragung eines Behandlungsmittelfilms über Walzenauftagswerke in Frage kommen. Der Auftrag kann auch direkt auf die Tissuepapierbahn erfolgen. Besonders bevorzugt ist eine Zugabe des Behandlungsmittels innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine auf die Außenlagen der mehrlagig doublierten Bahn vor oder während der Kalibrierung/Glättung. Am meisten bevorzugt ist der Auftrag des Behandlungsmittels innerhalb der Verarbeitungsmaschine auf die ein- oder mehrlagige Bahn.

[0074] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Tissuepapierprodukte in der Weise erhalten, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel der vorstehenden Art auf die Tissuebahn oder das Faservlies nach der Trockenpartie in der Tissuepapiermaschine und besonders bevorzugt innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine in einer Menge von 0,01 bis 15 % auf die Bahn appliziert und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn man das vorgenannte, polysiloxanhaltige Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von 35 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der einlagigen Bahn, in einer Menge von 0,5 bis 10 % auf die einlagige Bahn appliziert. Besonders bevorzugt ist es, als Tissuebahn eine mehrlagige Bahn einzusetzen und das Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von mehr als 90

%, bezogen auf das Trockenfasergewicht, auf wenigstens eine der Außenlagen der mehrlagigen Bahn in einer Menge von 1 bis 7 % zu applizieren. Ganz besonders bevorzugt ist es, das Behandlungsmittel auf die mehrlagige Tissuebahn auf beiden Außenlagen in einer Menge von 3 bis 6 % zu applizieren.

5 [0075] Im Rahmen des vorgenannten Verfahrens ist es bevorzugt, daß die Nachglättung durch wenigstens einen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaars erfolgt, bei denen eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahl-, Kunststoff-, Papier- oder Gummioberfläche, vorzugsweise aber einer Kunststoffoberfläche, zugeordnet ist.

10 [0076] Vorzugsweise wird dies in der Weise durchgeführt, daß die Nachglättung durch einen zweimaligen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaars erfolgt, bei dem zuerst eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Kunststoffoberfläche und dann spiegelbildlich eine Walze mit einer Kunststoffoberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahloberfläche zugeordnet ist.

15 [0077] Die Nachglättung der Tissuebahn im Anschluß an die Aufbringung des Behandlungsmittels erfolgt daher üblicherweise in der Art, daß die beidseitig besprühten Tissuebahnen durch ein Glättwerk geführt werden. Dieses Glättwerk besteht im allgemeinen aus zwei glatten Walzen mit Stahloberflächen (Stahlwalzen), deren Oberflächen meist hartverchromt sind. Diese Walzen werden hydraulisch oder pneumatisch zusammengedrückt oder aber zum Kalibrieren auf Spalt gefahren. Das heißt, eine der beiden Walzen ist fest positioniert. Die zweite oder Gegenwalze wird gegen einen Anschlag gedrückt, so daß sich die beiden Stahlwalzen nicht berühren können, sondern in einem bestimmten, messbaren und reproduzierbaren Abstand zueinander stehen. Die durch diesen Spalt geführten Tissuebahnen werden auf Spaltbreite komprimiert und dabei geglättet. Hierbei wird die Gefügestruktur der Oberfläche vereinheitlicht, d. h. eine gleichmäßige Dicke herbeigeführt. Mithin erfolgt eine Glättung durch Einebnung der Oberfläche in Verbindung mit einer Vergleichsmäßigung des Dickeprofils unter der Prämisse einer möglichst geringen Volumeneinbuße.

20 [0078] Übliche Einflußfaktoren auf die Glättung sind die Linienkraft, die Oberflächentemperatur der zum Teil beheizten Walzen, die Nipbreite sowie die Nipzahl (Anzahl der Glättwerke). Eine Übersicht hierüber geben die Aufsätze in "apr Europe", 3 (1991), Seite 121 bis 123 sowie "J.J.A. Rodal Tappi Journal", Band 76, Nr. 12, Seite 63 bis 74 sowie die Übersicht von E. Weißhun und H. Holik, in "Das Papier", Band 38 (1984), Nr. 10A.

25 [0079] Anstelle der beiden Stahlwalzen, die das Glättwerk bilden, kann auch ein sogenanntes Soft-Glättwerk verwendet werden. Hierbei wird eine Stahlwalze mit einer Kunststoffoberfläche gegen eine glatte Stahlwalze gedrückt. Ein solches Glättwerk wird beispielsweise von der Küsters Maschinen GmbH geliefert. Diese Soft-Glätt-Kalande sind unter anderem als MAT-ON-Line-Glättwerke bekannt. Ein weiteres Soft-Glättwerk mit Stahlwalze und Gegenwalze mit Kunststoffoberfläche ist das NIPCO-MAT-Glättwerk von der Edmund Küsters Maschinenfabrik, Krefeld, vgl. Wochenblatt der Papierfabrikation 13/91, S. 491 bis 498. Derartige Walzen sind in der DE 3445890 sowie in der EP 0273185 näher beschrieben.

30 [0080] Weiterhin kann anstelle der beiden Stahlwalzen, die das Glättwerk bilden, auch ein Glättwerk benutzt werden, wobei zusammen mit einer Stahlwalze oder Stahl-Gegenwalze eine Walze oder Gegenwalze eingesetzt wird, welche eine Gummi- bzw. Papieroberfläche aufweist.

35 [0081] Eine Übersicht über übliche Nachglättungsverfahren gibt die deutsche Patentschrift DE-A-1804418, die deutsche Offenlegungsschrift DE-A-2455895, die deutsche Patentschrift DE-A-2528803, die EP-A-0033559, das US-Patent US-A-2179057, das US-Patent US-A-3337388, das britische Patent GB-A-827735, sowie die deutschen Patente DE-C-822228 sowie DE-B-1045783.

40 [0082] Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung des vorgenannten polysiloxanhaltigen Behandlungsmittels zur Weichmachung von Tissuepapierprodukten, insbesondere Taschentüchern, Kosmetiktüchern, Abschminktüchern, Servietten, Toilettenpapier, Hand- und Küchentüchern.

45 [0083] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1:

50 [0084] Auf ein Papiertaschentuch (Fertigprodukt) mit einem Flächengewicht von etwa  $4 \times 15,5 \text{ g/m}^2$  wurde bei einem Fasertrockengehalt von 92 bis 97% Fasertrockengewicht im Labor eine Behandlungslösung aus 32 Gewichtsprozent Polyethylenglykol, Molekulargewicht 200, 60 Gewichtsprozent des Polysiloxans Tegopren® 3021, eines Polyethersiloxans mit einem Trübungspunkt von 38 °C der Th. Goldschmidt AG sowie 8 % Wasser unter guter Verwirbelung in einer Menge von 6 % auf das Papiertaschentuch gesprüht und einer Nachglättung unterzogen. Der Auftrag erfolgte symmetrisch auf den Außenflächen dieses Fertigtuches. Das so erhaltene Produkt wurde als A bezeichnet.

#### Beispiel 2:

55 [0085] Das Auftragsverfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurde anstelle einer ternären Mischung eine binäre Mischung aus 50 Gewichtsprozent Polyethylenglykol, Molekulargewicht 200 und 50 Gewichtsprozent des Polysiloxans nach Beispiel 1 eingesetzt. Die so erhaltene Probe wurde als B bezeichnet.

Vergleichsversuch 1:

[0086] Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurde anstelle der erfindungsgemäßen ternären Mischung das reine Polysiloxan nach Beispiel 1 in einer Menge von 6 % aufgetragen und das so erhaltene Produkt mit C bezeichnet.

Vergleichsversuch 2:

[0087] Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings anstelle der erfindungsgemäßen ternären Mischung ein reines Polyethylenglykol mit dem Molekulargewicht 200 in einer Menge von 6 % aufgetragen. Das so erhaltene Produkt wurde mit D bezeichnet. Sämtliche Tücher der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsversuche 1 und 2 wurden in einem 2-Walzen(Stahl/Kunststoff)Glättwerk unter identischen Bedingungen (Geschwindigkeit, Temperatur, Anpreßdruck) reproduzierbar nachgeglättet.

[0088] Die haptischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte A und B wurden mit den entsprechenden haptischen Ergebnissen der Vergleichsprodukte C (reines Polysiloxan) und D (reines Polyethylenglykol) (PEG) verglichen und diese Produkte im Rahmen eines sogenannten Panel-Tests (in Anlehnung an "Manual on Sensory Testing Methods, ASTM, Special Technical Publication 434, S. 22; Testform D-Ranking Methods-Rank Order, Elevants Printings February 1993) ausgewertet. Hierbei wurde die steigende Weichheit, hier definiert als die Summe aus Oberflächensanfttheit und Knüllweichheit von einer Personengruppe von 9 Personen nach folgendem Verfahren bewertet:

[0089] Die zu prüfenden Papiertaschentücher waren zweimal häftig gefaltet, so daß die Probenkennung für die Testperson nicht erkennbar ist und in jedem Fall die gleiche Außenseite der Bewertung dargeboten wird. Die solchermaßen gefalteten Tücher waren den Testpersonen übergeben mit der Anweisung, die gefalteten Tücher zwischen Daumen, Daumenballen und Finger reibend und knüllend hinsichtlich ihrer Knüllweichheit und der Oberflächenweichheit zu prüfen und daraufhin die Tücher nach steigendem, subjektivem Qualitätsempfinden in Reihe zu legen. Die Muster wurden in der Rangfolge von 1, d. h. bestes, bis 4, d. h. schlechtestes, bewertet.

[0090] Im Test zeigte sich, daß die erfindungsgemäßen Produkte A und B von 7 der 9 Testpersonen als sehr gut in der Weichheit bezeichnet und im Bezug auf die Vergleichsprodukte C und D als eindeutig weicher bezeichnet wurden. Im Gegensatz dazu empfand nur eine der 9 Testpersonen das Produkt D als weicher gegenüber dem erfindungsgemäßen Produkt A, und eine von 9 Testpersonen das Vergleichsprodukt C weicher als die erfindungsgemäßen Produkte A und B. Der Panel-Test zeigt weiterhin, daß die erfindungsgemäßen Produkte A und B signifikant besser im Bezug auf Knüllweichheit und Oberflächenweichheit sind als die Vergleichsprodukte C und D.

[0091] Die Ergebnisse dieses Panel-Tests sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben:

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

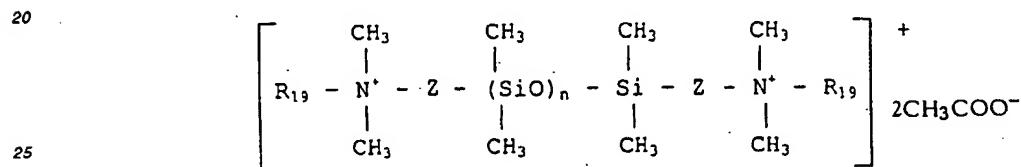
	Lotion Zusammensetzung Gewichtsteile			Auftrags- menge (%)	Rang- summe	Rangfolge							
	PEG	Wasser	Sil- oxan			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
A	PEG/Wasser/ Siloxan	32	8	60	6	19,0	2	3	2	2	2	2	2
B	PEG/Siloxan	50	-	50	6	11,0	1	1	3	1	1	1	1
C	Siloxan	-	-	100	6	30,0	4	4	1	4	3	3	4
D	PEG	100	-	-	6	30,0	3	2	4	3	4	3	4

# Kennung der Testpersonen

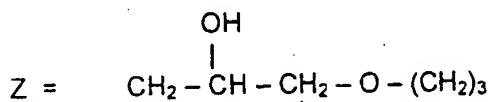
[0092] Neben diesem ersten betriebsinternen Panel-Test wurde weiterhin ein Studioverbrauchertest mit 160 Personen durchgeführt. Hierbei wurden Muster mit einer Lotionszusammensetzung Polyethylenglykol/Polysiloxan/Wasser in einem Verhältnis von 72/10/18 bei einer 3 %igen Auftragsmenge als deutlich weicher beurteilt als ein entsprechendes Vergleichsmuster mit reinem Siloxan. Hier wurde wiederum als Polysiloxan das in Beispiel 1 beschriebene Polysiloxan und als Polyethylenglykol das in Beispiel 1 beschriebene Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 eingesetzt.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel, welches 25 bis 95 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerin, 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält, ausgenommen ein Behandlungsmittel, enthaltend 5 Gew.-% eines quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Polysiloxans der allgemeinen Formel



wobei

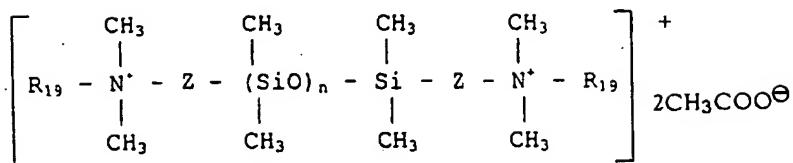


und

$\text{R}_{19}$  eine langkettige  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ -Alkylgruppe ist, auf das Faservlies oder die „Tissuebahn“ innerhalb der Sieb-/Pressenspartie und/oder Trockenpartie, also bei einer Faserstoffdichte von 20 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfertiggewicht der Bahn, in einer Menge von 0,01 bis 15 % appliziert und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.

- Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel, welches 25 bis 95 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerin, 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält, ausgenommen ein Behandlungsmittel, enthaltend 5 Gew.-% eines quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Polysiloxans der allgemeinen Formel

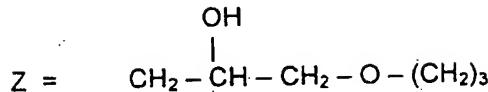
5



10

wobei

15



und

$\text{R}_{19}$  eine langkettige  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ -Alkylgruppe ist, auf das Faservlies oder die Tissuebahn nach der Trockenpartie in der Tissuepapiermaschine und besonders bevorzugt innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine in einer Menge von 0,01 bis 15 % auf die Bahn appliziert und die Bahn nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.

20

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das polysiloxanhaltige Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von 35 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der einlagigen Bahn, in einer Menge von 0,5 bis 10 % appliziert.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tissuebahn eine mehrlagige Bahn ist und das Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von mehr als 90 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht, auf wenigstens eine der Außenlagen der mehrlagigen Bahn in einer Menge von 1 bis 7 % appliziert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel auf die mehrlagige Tissuebahn auf beiden Außenlagen in einer Menge von 3 bis 6 % appliziert wird.
- 35 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels in der Tissueerzeugungsmaschine durch Sprühauflauf auf den Pope-Roller unter Erzeugung eines Behandlungsmittelfilms und dessen anschließendem Transfer auf die Tissuebahn während des Aufrollvorgangs erfolgt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachglättung durch wenigstens einen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaars erfolgt, bei dem eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahl-, Kunststoff-, Papier- oder Gummioberfläche, vorzugsweise einer Kunststoffoberfläche zugeordnet ist.
- 40 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachglättung durch einen zweimaligen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaars erfolgt, bei dem zuerst eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Kunststoffoberfläche und dann spiegelbildlich eine Walze mit einer Kunststoffoberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahloberfläche zugeordnet ist.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels auf das Faservlies im Rahmen eines konventionellen Tissueherstellungsprozesses erfolgt.
- 50 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels auf das Faservlies im Rahmen einer Durchströmtdrocknung bzw. eines TAD-Verfahrens erfolgt.
- 55 11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches 30 bis 70 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycols und/oder Glycerins, 30 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser enthält.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 75 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteile eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols enthält.

5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches 10 bis 70 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans sowie 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile des Polyethylenglykols enthält.

10 14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches 5 bis 75 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteile Glyzerin enthält.

15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches 10 bis 70 Gewichtsteile, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile Glyzerin enthält.

20 16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, bei welchem die Polyhydroxy-Verbindung aus 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gewichtsteilen des vorgenannten Polyethylenglykols und 20 bis 80 Gewichtsteilen, vorzugsweise 30 bis 70 Gewichtsteilen des vorgenannten Glyzerins enthält.

25 17. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5 oder 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches das Polysiloxan mit einer Viskosität von  $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$  bis  $20.000.000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$  aufweist.

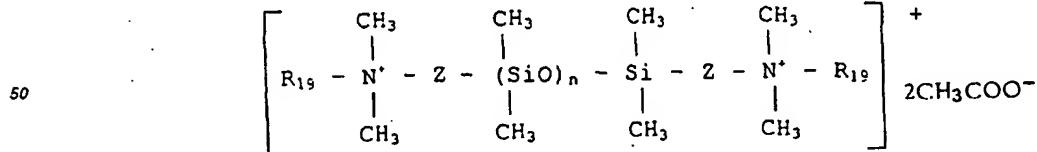
30 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches das Polysiloxan ein Polydimethylsiloxan ist, welches gegebenenfalls in seiner Seitenkette wenigstens eine Betaingruppe, insbesondere eine Tetraalkylammoniumgruppe, aufweist.

35 19. Verfahren nach Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, wobei das Polysiloxan ein Polyethersiloxan, insbesondere mit mittleren Trübungspunkten im Bereich von unter  $25^\circ\text{C}$  bis  $71^\circ\text{C}$  ist.

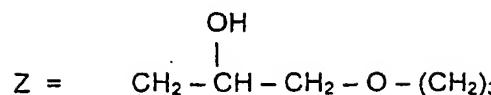
40 20. Verfahren nach Ansprüchen 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches weiterhin kosmetische Mittel mit speziellen Eigenschaften, beispielsweise Hautpflegemittel und/oder Hautwirkstoffe auf Basis von Pflanzenextrakten und/oder Riechstoffen, enthält.

45 21. Verfahren nach Ansprüchen 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Behandlungsmittel einsetzt, welches weiterhin Hilfsstoffe wie beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder Lösungsvermittler und/oder Naßfestmittel enthält.

22. Verwendung eines Behandlungsmittels, welches 25 bis 95 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerin, 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält, ausgenommen ein Behandlungsmittel, enthaltend 5 Gew.-% eines quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Polysiloxans der allgemeinen Formel



55 wobei



und

R<sub>19</sub> eine langkettige C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylgruppe ist, für die Behandlung von Tissuepapierprodukten, insbesondere Taschentücher, Kosmetiktüchern, Abschminktüchern, Servietten, Toilettenpapier und Küchentüchern.

10

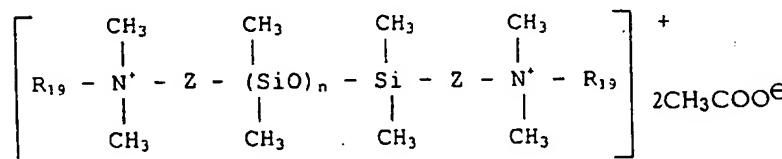
**Revendications**

15 1. Procédé de fabrication de produits en papier mousseline, caractérisé en ce qu'on applique sur le non-tissé ou sur la « bande de tissu ouaté », à l'intérieur de la table de fabrication/section de presses et/ou du train de séchage, donc avec une densité de matière fibreuse, rapportée au poids des fibres sèches du non-Lissé, de 20 à 97%, en quantité de 0,01 à 15%, un agent de traitement contenant un polysiloxane qui contient de 25 à 95 parties en poids, de préférence de 30 à 90 parties en poids, d'un composé polyhydroxy, en particulier au moins un polyéthylèneglycol et/ou une glycérine fluides à température ambiante, de 5 à 75 parties en poids, de préférence 10 à 70 parties en poids de polysiloxane ainsi que, rapportée aux 100 parties en poids de ce mélange, de 0 à 35 parties en poids, de préférence de 1 à 30 parties en poids d'eau, à l'exception d'un agent de traitement, contenant 5% en poids d'un polysiloxane contenant des groupes ammonium quaternaire de formule générale

20

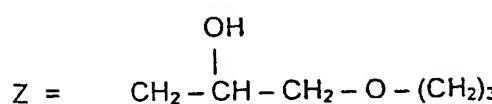
25

30



dans laquelle

35

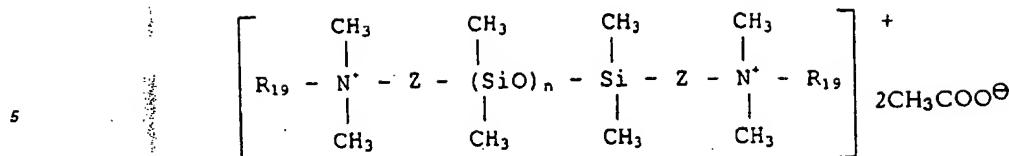


et R<sub>19</sub> est un groupe alkyle à chaîne longue en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, et on soumet le non-tissé, après l'application, à un post-lissage.

45 2. Procédé de fabrication de produits en papier mousseline, caractérisé en ce qu'on applique sur le non-tissé ou la bande de tissu, après le train de séchage dans la machine à papier mousseline, de manière particulièrement préférée à l'intérieur de la bobineuse ou respectivement à l'intérieur de la machine de confectionnement, en quantité de 0,01 à 15%, un agent de traitement contenant un polysiloxane qui contient de 25 à 95 parties en poids, de préférence de 30 à 90 parties en poids, d'un composé polyhydroxy, en particulier au moins un polyéthylèneglycol et/ou une glycérine fluides à température ambiante, de 5 à 75 parties en poids, de préférence 10 à 70 parties en poids de polysiloxane ainsi que, rapportée aux 100 parties en poids de ce mélange, de 0 à 35 parties en poids, de préférence de 1 à 30 parties en poids d'eau, à l'exception d'un agent de traitement, contenant 5% en poids d'un polysiloxane contenant des groupes ammonium quaternaire de formule générale

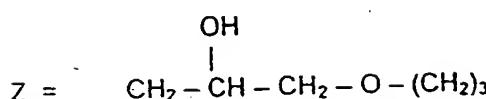
50

55



10 dans laquelle

15



et  $\text{R}_{19}$  est un groupe alkyle à chaîne longue en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, et on soumet le non-tissé, après l'application, à un post-lissage.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on applique l'agent de traitement contenant un polysiloxane avec une densité de fibres de 35 à 97%, rapportée au poids de fibres sèches de la bande monocouche, en quantité de 0,5 à 10%.

25 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la bande de tissu est une bande à plusieurs couches et que l'agent de traitement, pour une densité de fibres de plus de 90%, rapportée au poids de fibres sèches, est appliqué en quantité de 1 à 7% sur au moins une des couches extérieures de la bande à plusieurs couches.

30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent de traitement est appliqué sur la bande de tissu à plusieurs couches, en quantité de 3 à 6%, sur les deux couches extérieures.

35 6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'application de l'agent de traitement dans la machine de fabrication de tissu ouaté est effectué par application par pulvérisation sur l'enrouleuse en générant un film d'agent de traitement et son transfert suivant sur la bande de tissu ouaté pendant le processus de bobinage.

40 7. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le post-lissage est réalisé par au moins un passage de la bande de tissu ouaté à travers une fente d'une paire de cylindres dans laquelle un contre-cylindre à surface en acier, en matière synthétique ou en caoutchouc, de préférence une surface en matière synthétique, est adjoint à un cylindre à surface en acier.

45 8. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le post-lissage est réalisé par un double passage de la bande de tissu ouaté à travers une fente d'une paire de cylindres dans laquelle un contre-cylindre à surface en matière synthétique est d'abord adjoint à un cylindre à surface en acier et ensuite, de manière reflétée dans un miroir, un contre-cylindre à surface en acier est adjoint à un cylindre à surface en matière synthétique.

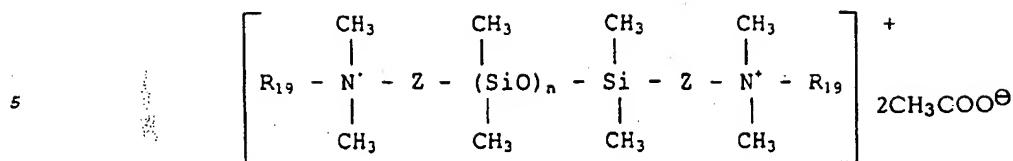
50 9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'application de l'agent de traitement sur le non-tissé est réalisée dans le cadre d'un processus conventionnel de fabrication de tissu ouaté.

55 10. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'application de l'agent de traitement sur le non-tissé est réalisée dans le cadre d'un séchage circulaire à bobine ou respectivement un processus TAD.

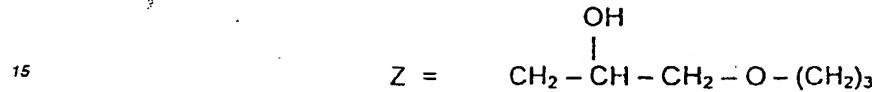
11. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui contient de 30 à 70 parties en poids d'au moins un

composé polyhydroxy, en particulier au moins un polyéthylèneglycol et/ou une glycérine fluides à température ambiante, de 30 à 70 parties en poids d'un polysiloxane et rapportées à 100 parties en poids de ce mélange, de 5 à 25 parties en poids d'eau.

- 5      12. Procédé selon les revendications 1 à 5,  
             caractérisé en ce qu'il contient de 5 à 75 parties en poids d'au moins un polysiloxane et de 25 à 95 parties en poids d'un polyéthylèneglycol fluide à température ambiante.
- 10     13. Procédé selon la revendication 12,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui contient de 10 à 70 parties en poids, en particulier de 40 à 60 parties en poids d'au moins un polysiloxane, ainsi que de 30 à 90 parties en poids, en particulier de 40 à 60 parties en poids, du polyéthylèneglycol.
- 15     14. Procédé selon les revendications 1 à 5,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement contenant 5 à 75 parties en poids d'au moins un polysiloxane et de 25 à 95 parties en poids de glycérine.
- 20     15. Procédé selon la revendication 14,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui contient de 10 à 70 parties en poids, de préférence de 40 à 60 parties en poids, d'au moins un polysiloxane et de 30 à 90 parties en poids, en particulier de 40 à 60 parties en poids, de glycérine.
- 25     16. Procédé selon les revendications 1 à 3,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement dans lequel le composé polyhydroxy contient de 20 à 80, de préférence de 30 à 70 parties en poids du polyéthylèneglycol précité et de 20 à 80 parties en poids, de préférence de 30 à 70 parties en poids de la glycérine précitée.
- 30     17. Procédé selon les revendications 1 à 5 ou 13 à 16,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui présente le polysiloxane ayant une viscosité de  $25 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s à  $20.000.000 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.
- 35     18. Procédé selon la revendication 17,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement, dans lequel le polysiloxane est un polydiméthylsiloxane qui présente le cas échéant dans sa chaîne latérale un groupe bétaine, en particulier un groupe tétraalkylammonium.
- 40     19. Procédé selon les revendications 17 ou 18,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement dans lequel le polysiloxane est un polyéthersiloxane, en particulier avec une température de trouble dans la plage d'en-dessous de 25°C à 71°C.
- 45     20. Procédé selon les revendications 11 à 19,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui contient en outre un agent cosmétique à propriétés spéciales, par exemple des agents de soins de la peau et/ou des agents actifs sur la peau à base d'extraits de plantes et/ou des parfums.
- 50     21. Procédé selon les revendications 11 à 20,  
             caractérisé en ce qu'on utilise un agent de traitement qui contient en outre des produits auxiliaires tels que par exemples, des composés ammonium quaternaire et/ou des solubilisateurs et/ou des agents de résistance à l'humidité.
- 55     22. Utilisation d'un agent de traitement qui contient de 25 à 95 parties en poids, de préférence de 30 à 90 parties en poids, d'au moins un composé polyhydroxy, en particulier au moins un polyéthylèneglycol et/ou une glycérine fluides à température ambiante, de 5 à 75 parties en poids, de préférence 10 à 70 parties en poids de polysiloxane ainsi que, rapportées aux 100 parties en poids de ce mélange, de 0 à 35 parties en poids, de préférence de 1 à 30 parties en poids d'eau, à l'exception d'un agent de traitement, contenant 5% en poids d'un polysiloxane contenant des groupes ammonium quaternaire de formule générale



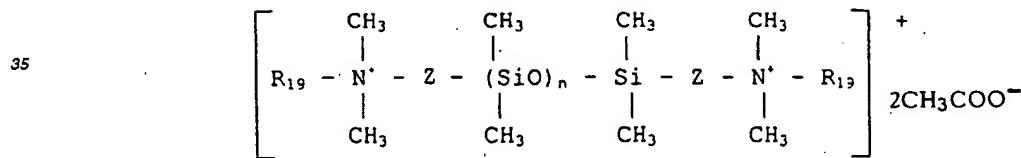
10 dans laquelle



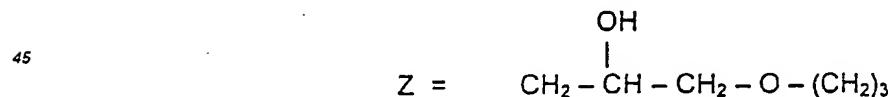
et  $\text{R}_{19}$  est un groupe alkyle à chaîne longue en  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ , pour le traitement de produits en papier mousseline en particulier de mouchoirs, de serviettes cosmétiques, de serviettes de démaquillage, de papier hygiéniques ou de serviettes de table.

#### Claims

25 1. A process for manufacturing tissue paper products, characterised in that a treatment medium comprising polysiloxanes which comprises 25 to 95 parts by weight, preferably 30 to 90 parts by weight of at least one polyhydroxy compound, in particular at least one polyethylene glycol that is fluid at room temperature and/or glycerine, 5 to 75 parts by weight, preferably 10 to 70 parts by weight polysiloxane, and 0 to 35 parts by weight, preferably 1 to 30 parts by weight water in relation to 100 parts by weight of this mixture not including a treatment medium comprising 30 5 % by weight of a polysiloxane comprising quaternary amines having the following general formula



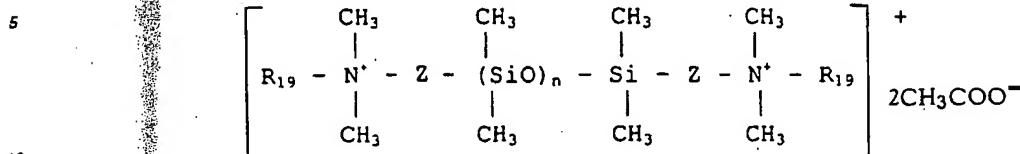
40 wherein



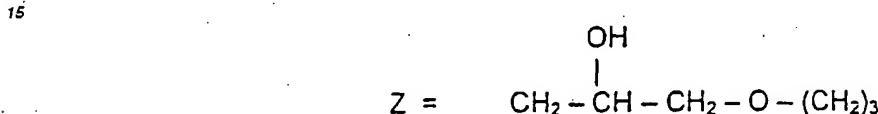
and wherein  $\text{R}_{19}$  is a long-chain alkyl group having between 12 and 18 carbons, is applied in a quantity of 0.01 to 50 15% to the fibrous web or the "tissue sheet" inside the wire/press section and/or drier section, that is, at a fibre density of 20 to 97% with regard to the dry fibre weight of the sheet, and after application, the fibrous web undergoes a re-smoothing.

55 2. A process for manufacturing tissue paper products, characterised in that a treatment medium comprising polysiloxanes which comprises 25 to 95 parts by weight, preferably 30 to 90 parts by weight of at least one polyhydroxy compound, in particular at least one polyethylene glycol that is fluid at room temperature and/or glycerine, 5 to 75 parts by weight, preferably 10 to 70 parts by weight polysiloxane, and 0 to 35 parts by weight, preferably 1 to 30 parts by weight water in relation to 100 parts by weight of this mixture not including a treatment medium comprising

5 % by weight of a polysiloxane comprising quaternary amines having the following general formula



wherein



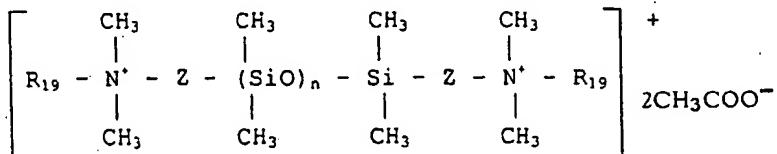
and wherein  $\text{R}_{19}$  is a long-chain alkyl group having between 12 and 18 carbons, is applied in a quantity of 0.01 to 15% to the fibrous web or the tissue sheet after the drier section in the tissue paper machine and in a particularly preferred manner, inside the combiner or inside the processing machine, and after application, the sheet undergoes a re-smoothing.

25

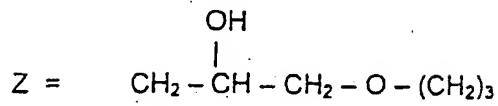
3. The process according to claim 2, characterised in that the polysiloxane-containing treatment medium is applied in a quantity of 0.05 to 10% at a fibre density of 35 to 97% in relation to the dry fibre weight of the single-ply sheet.
- 30 4. The process according to any of claims 1 to 3, characterised in that the tissue sheet is a multi-ply sheet and the treatment medium is applied in a quantity of 1 to 7% to at least one of the outer plies of the multi-ply sheet at a fiber density of more than 90% in relation to the dry fibre weight.
5. The process according to claim 4, characterised in that the treatment medium is applied in a quantity of 3 to 6% to the multi-ply tissue sheet on both outer plies.
- 35 6. The process according to any of claims 1 or 2, characterised in that the depositing of the treatment medium takes place in the tissue making machine by means of spray application onto the pope reel winder in order to produce a film of the treatment medium and to subsequently transfer it to the tissue sheet during the roll-up process.
- 40 7. The process according to claims 1 and 2, characterised in that the re-smoothing is carried out by means of at least one pass of the tissue sheet through a gap of a roller pair in which one roller having a steel surface is associated with an opposing roller having a steel, plastic, paper, or rubber surface, preferably a plastic surface.
- 45 8. The process according to claims 1 and 2, characterised in that the re-smoothing is carried out by means of a double passage of the tissue sheet through a gap of a roller pair in which first, a roller having a steel surface is associated with an opposing roller having a plastic surface and then, in mirror image fashion, a roller having a plastic surface is associated with an opposing roller having a steel surface.
- 50 9. The process according to any of claims 1 to 8, characterised in that the depositing of the treatment medium onto the fibrous web is carried out within the framework of a conventional tissue manufacturing process.
10. The process according to any of claims 1 to 8, characterised in that the depositing of the treatment medium onto the fibrous web is carried out within the framework of a through flow drying process or a TAD process.
- 55 11. The process according to claims 1 to 5, characterised in that one uses a treatment medium, comprising 30 to 70 parts by weight of at least one polyhydroxy compound, in particular at least one polyethylene glycol that is fluid at room temperature and/or a glycerine, 30 to 70 parts by weight polysiloxane, and 5 to 25 parts by weight water in

relation to 100 parts by weight of this mixture.

12. The process according to any of claims 1 to 5, characterised in that one uses a treatment medium comprising 5 to 75 parts by weight of at least one polysiloxane and 25 to 95 parts by weight of a polyethylene glycol that is fluid at room temperature.
13. The process according to claim 12, characterised in that one uses a treatment medium, comprising 10 to 70 parts by weight, in particular 40 to 60 parts by weight of at least one polysiloxane and 30 to 90 parts by weight, in particular 40 to 60 parts by weight of the polyethylene glycol.
14. The process according to any of claims 1 to 5, characterised in that one uses a treatment medium, comprising 5 to 75 parts by weight of at least one polysiloxane and 25 to 95 parts by weight glycerine.
15. The process according to claim 14, characterised in that one uses a treatment medium, comprising 10 to 70 parts by weight, in particular 40 to 60 parts by weight of at least one polysiloxane and 30 to 90 parts by weight, in particular 40 to 60 parts by weight glycerine.
16. The process according to any of claims 1 to 3, characterised in that one uses a treatment medium, wherein the polyhydroxy-compound comprises 20 to 80, preferably 30 to 70 parts by weight of the above-mentioned polyethylene glycol and 20 to 80 parts by weight, preferably 30 to 70 parts by weight of the above-mentioned glycerine.
17. The process according to any of claims 1 to 5 or 13 to 16, characterised in that one uses a treatment medium, wherein the polysiloxane has a viscosity of  $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  to  $20,000,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .
18. The process according to claim 17, characterised in that one uses a treatment medium, wherein the polysiloxane is a polydimethylsiloxane which if necessary, has at least one betaine group, in particular a tetraalkyl ammonium group, in its side chain.
19. The process according to claims 17 or 18, characterised in that one uses a treatment medium, wherein the polysiloxane is a polyethersiloxane, in particular having average cloud points in the range from below 25°C up to 71°C.
20. The process according to any of claims 11 to 19, characterised in that one uses a treatment medium, which furthermore contains cosmetic substances with special properties, for example skin care substances and/or active substances for the skin based on plant extracts and/or scents.
21. The Process according to any of claims 11 to 20, characterised in that one uses a treatment medium, which furthermore contains auxiliary substances such as quaternary ammonium compounds and/or solubilizers and/or wet strength agents.
22. The use of a treatment medium comprising polysiloxanes which comprises 25 to 95 parts by weight, preferably 30 to 90 parts by weight of at least one polyhydroxy compound, in particular at least one polyethylene glycol that is fluid at room temperature and/or glycerine, 5 to 75 parts by weight, preferably 10 to 70 parts by weight polysiloxane, and 0 to 35 parts by weight, preferably 1 to 30 parts by weight water in relation to 100 parts by weight of this mixture not including a treatment medium comprising 5 % by weight of a polysiloxane comprising quaternary amines having the following general formula



55 wherein



and wherein R<sub>19</sub> is a long-chain alkyl group having between 12 and 18 carbons for the treatment of tissue paper products, in particular handkerchiefs, cosmetic towels, makeup removal towels, napkins, toilet paper, and kitchen towels.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55